

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/085013 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 220/58,  
228/02, 212/14, 226/02, 222/02, C04B 24/16

Ledererzeile 31, 83512 Wasserburg (DE). HUBER, Uwe  
[DE/DE]; Kanalstrasse 10, 84518 Garching (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03694

(74) Anwälte: WEICKMANN, Franz, Albert usw.; Weick-  
mann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München  
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. April 2003 (09.04.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 682.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SKW POLYMERS GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-  
Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPINDLER, Chris-  
tian [DE/DE]; Marienplatz 25, 83512 Wasserburg (DE).  
PLANK, Johann [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Strasse 9,  
83308 Trostberg (DE). FENCHL, Andrea [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-SOLUBLE COPOLYMERS BASED ON OLEFINIC SULFONIC ACIDS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE COPOLYMERE AUF BASIS VON OLEFINISCHEN SULFONSÄUREN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to water-soluble copolymers based on olefinic sulfonic acids, olefinic dicarboxylic acids, vinyl amides and vinyl ethers and/or allyl ethers and/or bisacryl derivatives. The invention also relates to a method for producing said copolymers and to the use of the same as water retention agents, thickening agents, or antisegregation agents for aqueous building material systems containing hydraulic binding agents such as cement, lime, gypsum, anhydrite etc., or for clay suspensions, preferably based on bentonite.

(57) Zusammenfassung: Es werden wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren, olefinischen Dicarbonsäuren, Vinylamiden sowie Vinyl- und/oder Allylethern und/oder Bisacryl-Derivaten beschrieben sowie Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Copolymere als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel für wässrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten, oder für Tonsuspensionen vorzugsweise auf Basis von Bentonit.



WO 03/085013 A2

**Wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren,  
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung**

**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren, olefinischen Dicarbonsäuren, Vinylamiden sowie Vinyl- und/oder Allylethern, die als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel in Gips- und Zementmörteln, wie sie z.B. in Form von Putzmörteln Anwendung finden, sowie in Tonsuspensionen eingesetzt werden können.

15 Zement- und Gipsmörtel werden in der Bauindustrie eingesetzt, um verschiedene keramische Materialien und Oberflächenverkleidungen mit dem Untergrund zu verbinden oder aber Oberflächen zu verkleiden (Putzmörtel). Dabei muss verhindert werden, dass Anmachwasser durch Kapillarkräfte von porösen Untergründen dem Mörtel entzogen wird. Dies gelingt durch den Zusatz von Wasserretentionsmitteln. Diese können  
20 entweder durch ihre chemische Struktur (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen) Wasser an sich binden oder zur Ausbildung eines dichten Filterkuchens des Mörtels auf dem Untergrund führen. So werden z.B. in der EP-A 1 090 889 Mischungen aus Ton und Guar als Wasserretentionsmittel beschrieben. Die Druckschriften DE 195 43 304 A1  
25 und US 5,372,642 offenbaren Cellulosederivate als Wasserretentionsmittel.

Darüber hinaus werden Mörteln oft Stellmittel zugesetzt, um das Abfließen des Mörtels aus auszubessernden Spalten oder von vertikalen Flächen zu vermeiden. Dies wird oft durch den Zusatz von Cellulose- und/oder  
30 Stärkederivaten erreicht. So werden gemäß EP-A 773 198 Stellmittel, die zumindest einen Cellulose- und einen Stärkeether enthalten, offenbart. Gemäß EP-A 0 445 653 und DE 195 34 719 A1 werden Stellmittel

- 2 -

beschrieben, die neben Cellulosederivaten das Tonmineral Hektorit enthalten. Aus der EP-A 0 630 871 sind Verdickersysteme bekannt, die neben einem Celluloseether mindestens ein ionisches oder nichtionisches Tensid enthalten.

5

Suspensionen quellbarer Tone werden im Grund- und Erdbau zur Herstellung von erdreichstützenden Flüssigkeiten bei Ausschachtungen eingesetzt. Beispielsweise sei hier der Schlitzwandbau, die Schacht-, Brunnen- und Senkkastenabsenkung erwähnt (siehe auch: F. Weiss, "Die  
10 Standfestigkeit flüssigkeitsgestützter Erdwände" in Bauingenieurpraxis 70 (1967)).

Die entsprechend dem Stand der Technik eingesetzten Cellulosederivate besitzen den Nachteil, dass sie das Versteifen der Zementmörtel verzögern.  
15 Dies ist jedoch in vielen Fällen unerwünscht, da für die Weiterverarbeitung eine relativ zügige Versteifung des Mörtels besser ist. Aus diesem Grund müssen Zementschlämmen oft noch Beschleuniger zugemischt werden, was jedoch wegen der Notwendigkeit einer exakten Dosierung in der Praxis nicht unproblematisch ist.

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche Copolymere bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern technisch einfach herstellbar sind und den entsprechenden Baustoffsystemen gute anwendungstechnische  
25 Eigenschaften im Verarbeitungs- und erhärteten Zustand verleihen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymere entsprechend Anspruch 1 gelöst.

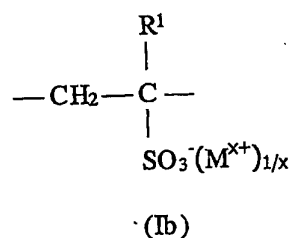
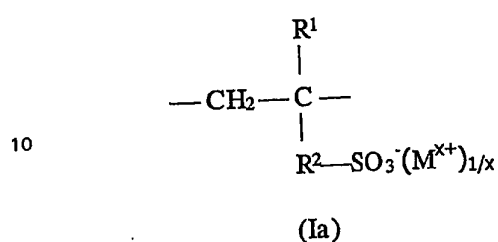
30

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Copolymere als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel

- 3 -

eingesetzt werden können, ohne hierbei die Ansteif- und Versteifungszeiten zu verlängern.

Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens vier Struktureinheiten a), b), c) und d). Die erste Struktureinheit a) leitet sich von olefinischen Sulfonsäuren der Formel (Ia) und/oder (Ib) ab:



wobei

$\text{R}^1 =$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl,

$\text{R}^2 =$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen, Carboxy- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen, Carboamido- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen oder Phenylen

$\text{M} =$  Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

und

$x = 1$  bis  $3$

bedeuten.

Als einwertige Metallkationen werden hierbei vorzugsweise Alkali-Ionen, insbesondere Natrium- und Kalium-Ionen, als zweiwertige Metallkationen Erdalkali-Ionen, insbesondere Calcium- und Magnesium-Ionen sowie als dreiwertige Kationen Aluminium- oder Eisen-Ionen eingesetzt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform stellen in der Formel (Ia)  $\text{R}^1 =$  Wasserstoff und  $\text{R}^2 = -\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$  dar.

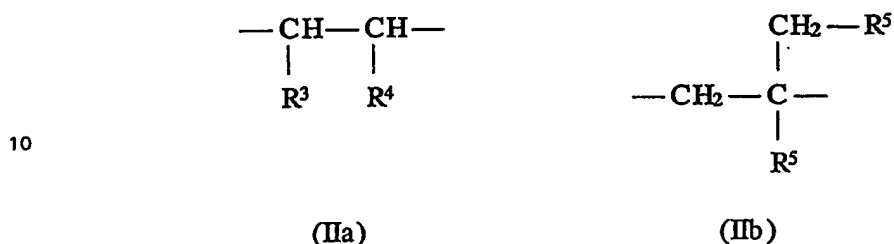
30

Die Struktureinheit a) leitet sich von Monomeren wie z.B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure,

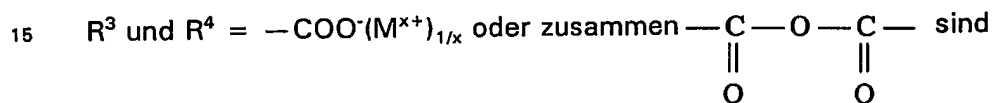
- 4 -

Vinylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure bzw. deren Salzen ab. Besonders bevorzugt sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie deren Salze.

- 5 Die zweite Struktureinheit b) entspricht der Formel (IIa) und/oder (IIb):



wobei



M = Wasserstoff, Ammonium oder ein ein-, zwei- oder dreiwertiges

20 Metallkation

und

x = 1 bis 3

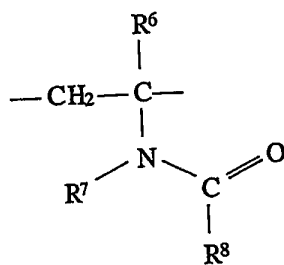
bedeuten.

- 25 Bevorzugt sind als einwertige Metallkationen wiederum Alkalikationen (Na, K), als zweiwertige Metallkationen Erdalkalikationen (Ca, Mg) und als dreiwertige Metallkationen Aluminium- und Eisen-Ionen anzusehen.

- 30 Als Monomere, welche die Struktur(en) (IIa) und/oder (IIb) bilden, kommen vorzugsweise Maleinsäure und deren Salze sowie Maleinsäureanhydrid, aber auch Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Salze in Frage.

- 5 -

Die dritte Struktureinheit c) entspricht der Formel (III):



(III)

wobei

$\text{R}^6$  = Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{--C}_5\text{--Alkyl}$

$\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  = Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{--Alkyl}$  oder zusammen  $\text{---(CH}_2\text{)}_y\text{---}$  sind

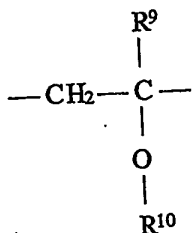
sowie

$y$  = 3 bis 7, insbesondere 3 bis 5,

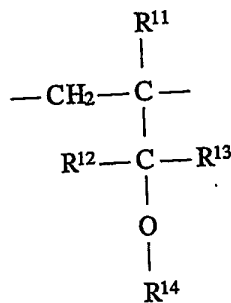
bedeuten.

Als Monomere, welche die Struktureinheit c) bilden können, werden vorzugsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, aber auch N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid sowie N-Methyl-N-Vinylacetamid verwendet.

Die vierte Struktureinheit d) entspricht der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc):

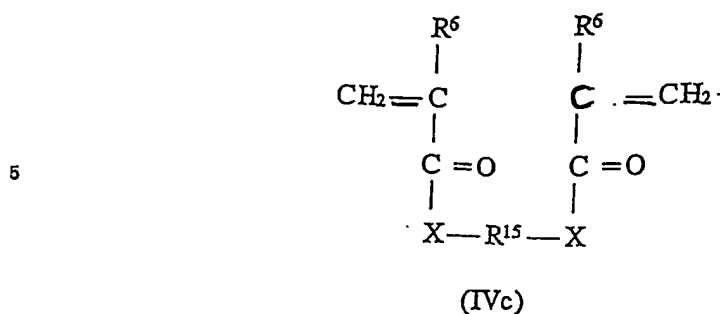


(IVa)



(IVb)

- 6 -



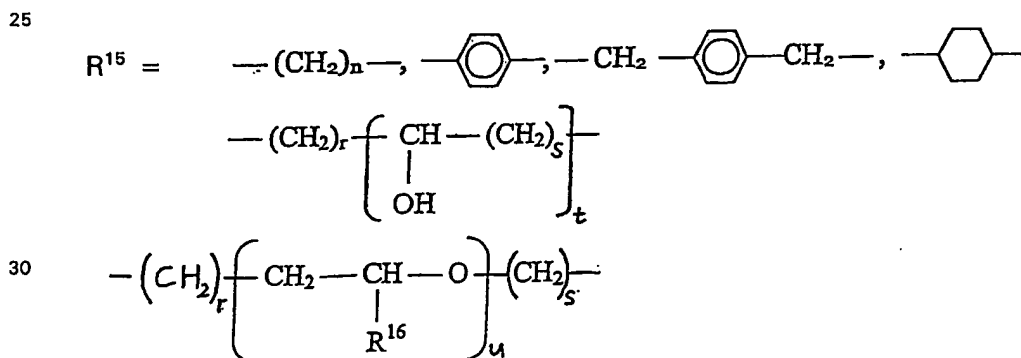
wobei

10  $\text{R}^9 =$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$

$\text{R}^{10} =$   $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Aminoalkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$ ,  
 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder hydroxylterminiertes Mono- oder  
Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-alkylenoxy}$  (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten),  
 $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$ ,  $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkylaryl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ ,  
15  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Hydroxyaryl}$

$\text{R}^1, \text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13} =$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$  und

$\text{R}^{14} =$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Aminoalkyl}$ ,  
 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder hydroxylterminiertes  
Mono- oder Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-Alkylenoxy}$  (mit 1 bis 400  
20 Alkylenoxy-Einheiten),  $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$ ,  
 $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkylaryl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Hydroxyaryl}$  oder  
gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n), z.B. mit 1 bis 3  
Hydroxylgruppen substituierte  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylensulfonsäuren}$   
sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze



- 7 -

X = O, NH

n = 1 bis 6 darstellen

r,s = 0 bis 5

5 t = 1 oder 2

u = 1 bis 50

und

R<sup>6</sup> oben genannte Bedeutung besitzt.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen in den Formeln (IVa) und/oder (IVb) die C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylaryl- und C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxylaryl-Reste für R<sup>10</sup> und R<sup>4</sup> eine oder mehrere, z.B. 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 Hydroxylgruppen auf.

15 Außerdem stehen in der Formel (IVa) vorzugsweise R<sup>9</sup> für Wasserstoff und R<sup>10</sup> für einen C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Hydroxyalkyl- oder einen methyl- oder hydroxyl-terminierten Mono- oder Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylenoxy-Rest.

20 Schließlich bedeuten in der Formel (IVb) R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> vorzugsweise Wasserstoff sowie R<sup>14</sup> vorzugsweise 2,3-Dihydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxypropyl-3-sulfonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Salze.

25 Bei den Monomeren, welche die Struktureinheit (IVa) bilden, sind Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolvinylether, Vinyloxobutylpolyethylenglykol (hydroxy- oder alkylterminiert), 2-Aminoethylvinylether, Glycidylvinylether sowie Butyl- oder Isobutylvinylether als bevorzugt anzusehen.

30 Als Monomere, welche die Struktureinheit (IVb) bilden, werden bevorzugt 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure und deren Salze, 3-Allyloxy-1,2-propandiol, Allylglycidylether, Allylethylether,



- 8 -

2-Allyloxyethanol sowie 1,1,1-Tris(hydroxymethylpropan)monoallylether eingesetzt.

Als Monomere, welche die Struktureinheit (IVc) bilden, kommen vorzugsweise Bis-acrylamide und Bis-acrylsäureester in Frage, die über eine Alkyden-, Phenylen-, Benzyliden-, Cyclohexyliden-, Hydroxyalkylen- oder Oxyalkylen-Gruppe miteinander verbunden sind.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, dass die Copolymere 5 bis 93 Gew.-% der Struktureinheiten a), 1 bis 50 Gew.-% der Struktureinheiten b), 5 bis 93 Gew.-% der Struktureinheiten c) sowie 1 bis 25 Gew.-% der Struktureinheiten d) enthalten, wobei sich die Komponenten a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren.

Vorzugsweise verwendete Copolymere enthalten 40 bis 83 Gew.-% Struktureinheiten a), 5 bis 48 Gew.-% Struktureinheiten b), 5 bis 53 Gew.-% Struktureinheiten c) und 1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten d), wobei sich a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen.

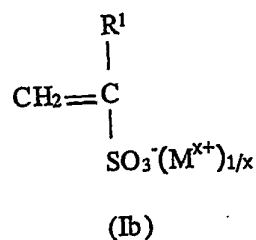
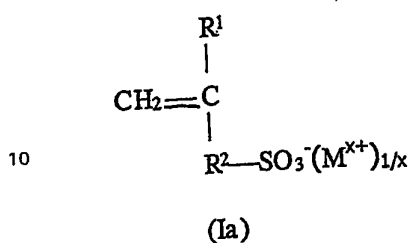
Die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten in den erfindungsgemäßen Copolymeren ist nicht eingeschränkt. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Struktureinheiten so einzustellen, dass die Copolymere ein Molekulargewicht von 10.000 bis 3.000.000 g/mol, insbesondere von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere lassen sich durch eine Reihe von Polymerisationsverfahren herstellen. Zur Herstellung eignet sich die Polymerisation in Substanz, in Lösung, in inverser Emulsion sowie die Suspensionspolymerisation in organischer kontinuierlicher Phase, Fällungspolymerisation und Gelpolymerisation. Bevorzugt wird in Lösung

- 9 -

polymerisiert oder durch Gelpolymerisation synthetisiert, besonders bevorzugt in Wasser als Lösemittel.

Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere bei dem man eine Polymerisation von Monomeren der Formel (Ia) und/oder (Ib)



mit

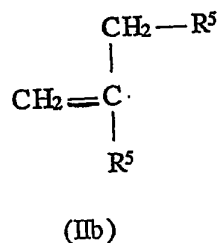
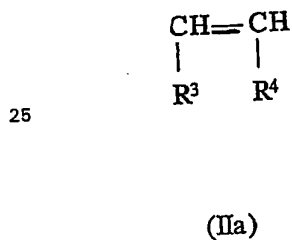
$\text{R}^1$  = Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl,

$\text{R}^2$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen, Carboxy- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen, Carboamido- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen oder Phenylen

$\text{M}$  = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

und

$x$  = 1 bis 3, insbesondere in einer Menge von 5 bis 93 Gew.-%, sowie der Formel (IIa) und/oder (IIb)



wobei

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  =  $-\text{COO}^-(\text{M}^{x+})_{1/x}$  oder zusammen  $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  sind,

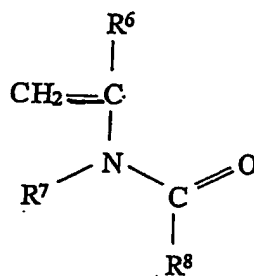
- 10 -



M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

und

5  $x = 1$  bis 3, insbesondere in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%  
sowie  
der Formel (III)



(III)

15 wobei

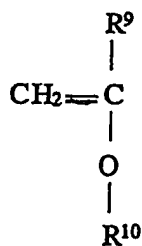
$R^6 =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl

$R^7$  und  $R^8 =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder zusammen  $-(CH_2)_y-$  sind

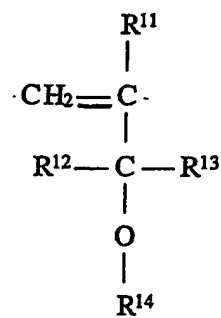
und

20  $y = 3$  bis 7, insbesondere in einer Menge von 5 bis 93 Gew.-%,  
sowie

der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc), insbesondere in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%

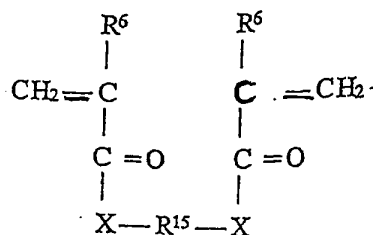


(IVa)



(IVb)

- 11 -



(IVc)

mit

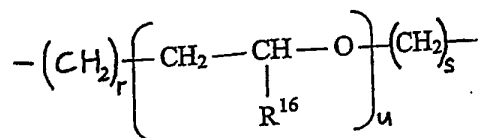
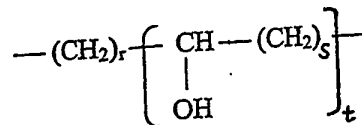
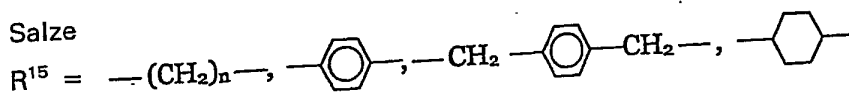
 $R^9 =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl

 $R^{10} =$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Aminoalkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- $C_2$ - $C_3$ -alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylendioxy-Einheiten),  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkylaryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Hydroxyaryl

 $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13} =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl und

 $R^{14} =$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Aminoalkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- $C_2$ - $C_3$ -Alkylendioxy (mit 1 bis 400 Alkylendioxy-Einheiten),  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkylaryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Hydroxyaryl oder gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n) substituierte  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylensulfonsäuren sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-

Salze


 $R^{16} = H, CH_3$

- 12 -

X = O, NH

n = 1 bis 6

r, s = 0 bis 5

t = 1 oder 2

5 u = 1 bis 50

und

wobei R<sup>6</sup> oben genannte Bedeutung besitzt,

in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen von -5 bis 120°C durchführt.

10

Zur inversen Emulsionspolymerisation der erfindungsgemäßen Copolymere werden die Monomere in wässriger Phase gelöst und mit Hilfe eines Schutzkolloids in einem gängigen organischen Lösemittel, wie Cyclohexan, Toluol, Heptan, Petrolether oder Mineralöle emulgiert und mit Hilfe eines handelsüblichen, in organischen Lösemitteln löslichen Initiators wie Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril gestartet.

15

Die Suspensionspolymerisation in organischer kontinuierlicher Phase unterscheidet sich hinsichtlich der inversen Emulsionspolymerisation im gewählten Initiator, wobei ein wasserlösliches Initiatorsystem verwendet wird. Oft sind die dabei erhaltenen Polymerpartikel größer als in der inversen Emulsionspolymerisation.

20

Werden die erfindungsgemäßen Copolymere nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation synthetisiert, so eignen sich als Lösemittel vor allem wasserlösliche C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol. Besonders letzteres ist aufgrund seiner geringen Übertragungskonstante bevorzugt, wenn Polymere mit großen Molekulargewicht hergestellt werden sollen. Während der Fällungspolymerisation präzipitiert das Polymer als

25

30

Pulver und kann durch einfaches Abfiltrieren isoliert werden.

Sollen hohe Molekulargewichte erzielt werden, ist die Gelpolymerisation besonders gut geeignet. Hierbei wird das Monomer in einem Lösemittel gelöst, wobei der Monomergehalt der wässrigen Lösung meist 25 bis 75 Gew.-% beträgt. Durch Polymerisation entsteht ein hochmolekulares Gel,  
5 das anschließend zerkleinert und getrocknet werden kann.

Alle Polymerisationen werden in einem Temperaturbereich von -5 bis 120 °C gestartet. Bevorzugt wird eine Starttemperatur zwischen 5 und 90 °C. Die Reaktionen können unter Normaldruck oder erhöhtem Druck  
10 durchgeführt werden. Die Initiierung und Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre ist in einigen Fällen von Vorteil.

Die Polymerisation kann auf verschiedene Weise initiiert werden. Sie kann thermisch durch geeignete Initiatoren gestartet werden, wobei hierbei  
15 vorzugsweise Azoverbindungen eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist die Initiierung durch den photochemischen Zerfall geeigneter Initiatoren. Bevorzugt werden  $\alpha$ -substituierte Carbonylverbindungen wie Benzoin- oder Benzilderivate eingesetzt. Diesen lichtsensitiven Initiatoren kann wahlweise ein Photosensibilisierer zugesetzt werden.

20 Viele Polymerisationsverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere führen zu hohen Molekulargewichten. Kleinere Molekulargewichte werden erhalten, wenn man der Reaktionslösung Substanzen mit großen Übertragungskonstanten zusetzt. Mehrfunktionelle  
25 Amine wie Tetraethylenpentamin, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol und Mercaptane wie Mercaptoethanol sind hierbei bevorzugt. Die Verwendung von Allylethern als Comonomer resultiert ebenfalls in Produkten mit vergleichsweise geringen Molekulargewichten.

30 Je nach eingesetztem Verfahren können die Polymerisationen unterschiedlich stark exotherm verlaufen. Die Wärmeentwicklung zu Beginn

- 14 -

der Polymerisation kann durch den Zusatz geeigneter Moderatoren reduziert werden, wobei hierfür bevorzugt Alkylamine verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerverbindungen eignen sich hervorragend als  
5 Wasserretentionsmittel, Verdickungs- oder Antisegregationsmittel für wässrige Baustoffsysteme, die mineralische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips und Anhydrit usw. enthalten, oder für Tonsuspensionen vorzugsweise auf Basis von Bentonit.

10 Die bevorzugten Einsatzmengen der erfindungsgemäßen Copolymeren liegen hierbei in der Regel zwischen 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des eingesetzten Baustoffsystems.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen ausgezeichnete  
15 Wasserrückhalte-, Verdickungs- und Antisegregationseigenschaften, ohne hierbei die Ansteif- und Versteifungseigenschaften zu verlängern.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

20 Beispiele

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

25 11,9 g Calciumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS sowie 3,2 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH mit weiterem Calciumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 7 g N-Vinylpyrrolidon und 1,6 g 3-Allyloxy-2,3-epoxypropan zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 50 °C erwärmt.  
30 Nach Zugabe von 0,3 g 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)di-hydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 50 °C gerührt.

Beispiel 2:

11,9 g Calciumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS und 1,6 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH-Wert mit weiterem Calciumhydroxid auf 6 eingestellt. Anschließend wurden 8,6 g N-Vinylcaprolactam zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff  
5 gespült und auf 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von 4,4 g Vinyloxybutylenpolyethylenglykol (MW ca. 500 g/mol) und 0,3 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 50 °C gerührt.

10

Beispiel 3 (Gelpolymerisation):

14,34 g Natriumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS und 2,9 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH-Wert mit weiterem Natriumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 15 g N-Vinylacetamid und 21,3 g N-Vinylformamid zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 55 °C erwärmt.  
15 Nach Zugabe von 4,6 g einer 40 %-igen Lösung von 3-Allyl-2-hydroxypropansulfonsäure Natriumsalz und 0,3 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden  
20 bei 55 °C stehen gelassen.

Beispiel 4:

64 g Calciumhydroxid wurden in 800 g Leitungswasser suspendiert, 245 g AMPS und 23 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH mit  
25 weiterem Calciumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 34 g N-Vinylcaprolactam zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 60 °C erwärmt. Nach Zugabe von 6 g Hydroxybutylvinylether und 1,2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid wurde die Reaktion 3 Stunden bei 60 °C gerührt.

30



Beispiel 5:

11,6 g Calciumhydroxid wurden in 200 g Leitungswasser suspendiert, 61,3 g AMPS sowie 1,2 g Maleinsäureanhydrid zugegeben und der pH mit weiteren Calciumhydroxid auf 8 eingestellt. Anschließend wurden 25,8 g  
5 N-Vinylcaprolactam und 1,4 g Methylenbisacrylamid zugegeben, die Reaktionslösung wurde mit Stickstoff gespült und auf 62 °C erwärmt. Nach Zugabe von 0,6 g Tetraethylenpentamin und 0,85 g Natriumpersulfat wurde die Reaktion 3 Stunden bei 60 °C gerührt.

10 Anwendungsbeispiele:

Die erfindungsgemäßen Copolymere wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Antisegregations-, Verdickungs- und Wasserretentionsmittel für Gipsleime, Zementschlämmen und Tonsuspensionen untersucht.

15

Beispiel 6:

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere als Antisegregationsmittel für Zementschlämmen wurde nach DIN EN 480-4 bestimmt. Hierzu wurden 1500 g Zement CEM I 42,5 R mit 900 g Leitungswasser und 7,5 g Polymer  
20 vermischt, 900 mL in einen Messzylinder abgefüllt, das Blutwasser nach bestimmten Zeiten abgezogen und dessen Masse in g bestimmt. Es wurden die folgenden akkumulierten Werte erhalten (Tabelle 1):

25

30

**Tabelle 1:** Blutwasserwerte für CEM I 42,5 R Zement ( $w/z = 0,6; 0,5$   
Gew.-% Polymer bezogen auf Zement)

Polymer	Blutwasser (g) nach		
	10 min	60 min	120 min
-	3,9	75,1	134,4
1	0,1	0,2	0,2
2	0,2	0,2	0,2
3	0,2	0,2	0,2
4	0,7	0,8	0,8

**Beispiel 7:**

Die erfindungsgemäßen Polymere sind ebenfalls als Wasserretentionsmittel für Zementschlämmen geeignet. Das Wasserrückhaltevermögen der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Zementschlämmen wurde nach DIN 18 555 bestimmt. 350 g CEM I 42,5 R Zement wurden mit 210 g Leitungswasser und 2,5 g Polymer vermischt und homogenisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:** Wasserrückhaltevermögen der erfindungsgemäß beschriebenen Polymere in CEM I 42,5 R Zementschlämmen

Polymer	Wasserrückhaltevermögen (%)
-	64,8
1	98,2
2	98,4
3	99,0
4	97,8
5	89,5

**Beispiel 8:**

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Polymere von Zementschlämmen wurde mit Hilfe des Fließmaßes bestimmt. Als Referenz wurde eine handelsübliche Methylcellulose gewählt. Es wurden 0,75 g Polymer in 180 g Leitungswasser gelöst und anschließend 300 g Zement CEM 1 42,5 R zugegeben. Die Schlämme wurde 60 sec stengelassen und danach 120 sec intensiv verrührt. Die Schlämme wurde in einen auf einer Glasplatte stehenden Vicat-Ring ( $H=40$  mm,  $d_{\text{klein}} = 65$  mm,  $d_{\text{groß}} = 75$  mm) randgleich eingegossen. Der Vicat-Ring wurde 2 cm angehoben und ca. 5 sec über der ausfließenden Schlämme gehalten. Der Durchmesser der ausgeflossenen Schlämme wurde an zwei zueinander senkrecht liegenden Achsen gemessen. Die Messung wurde einmal wiederholt. Das arithmetische Mittel aller vier Messwerte ergibt das Fließmaß. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3:** Fließmaß der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten CEM 1 42,5 R Zementschlämmen

Polymer	Fließmaß cm
-	26,0
Methylcellulose (Referenz)	22,0
1	19,5
2	21,5
3	20,0
5	23,0

**Beispiel 9:**

Die erfindungsgemäßen Polymere sind als Wasserretentionsmittel für Gipsleime geeignet. Das Wasserrückhaltevermögen der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Gipsleime wurde nach DIN 18

- 19 -

555 bestimmt. 350 g  $\beta$ -Halbhydrat wurden mit 210 g Leitungswasser, 0,25 g Retardan®P (Verzögerer für Gipse der Firma Tricosal, Illertissen) und 2,5 g Polymer vermischt und homogenisiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden gegen eine handelsübliche Methylcellulose verglichen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Wasserrückhaltevermögen der erfindungsgemäß beschriebenen Polymere in Gipsleimen

Polymer	Wasserrückhaltevermögen (%)
-	73,2
Methylcellulose (Referenz)	98,7
1	95,2
2	95,1
3	98,2

Beispiel 10:

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Polymere in Gipsleim wurde mit Hilfe eines FANN-Rotationsviskosimeters ( $r_{\text{Rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$ ,  $r_{\text{Stator}} = 1,7245 \text{ cm}$ ,  $h_{\text{Stator}} = 3,800 \text{ cm}$ ,  $d_{\text{Ringspalt}} = 0,1170 \text{ cm}$ , Instrumentenkonstante  $K = 300,0$  (Feder F1)) bestimmt. Als Referenz wurde eine handelsübliche Methylcellulose gewählt. Es wurden 0,25 g Retardan®P (Verzögerer für Gipse der Firma Tricosal, Illertissen) und 0,75 g Polymer in 245 g Leitungswasser gelöst und anschließend 350 g  $\beta$ -Halbhydrat eingerührt. Die Viskosität des Gipsleims wurde anschließend bei einem Schergradient  $\gamma$  von  $10,2 \text{ s}^{-1}$  gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5:** Viskositäten der mit den erfindungsgemäßen Polymere in Gipsleim

Polymer	Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viskosität bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ mPas
-	6,1	350
Methylcellulose (Referenz)	7,6	440
1	11,2	650
2	15,8	910
3	8,2	470

**Beispiel 11:**

Die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Polymere von Tonsuspensionen wurde mit Hilfe eines FANN-Rotationsviskosimeters ( $r_{\text{Rotor}} = 1,8415 \text{ cm}$ ,  $r_{\text{Stator}} = 1,7245 \text{ cm}$ ,  $h_{\text{Stator}} = 3,800 \text{ cm}$ ,  $d_{\text{Ringspalt}} = 0,1170 \text{ cm}$ , Instrumentenkonstante  $K = 300,0$  (Feder F1)) bestimmt. Hierfür wurden 10,0 g Bentonit in 350 mL Leitungswasser suspendiert und anschließend 0,75 g Polymer zugegeben. Die Viskosität der Bentonitsuspension wurde anschließend bei einem Schergradienten von  $10.2 \text{ s}^{-1}$  gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6:**

Polymer	Schubspannung bei $\dot{\gamma} = 10.2 \text{ s}^{-1}$ Pa	Viskosität mPas
-	0,5	29
1	1,0	60
2	1,0	60
3	1,5	90

Beispiel 12:

Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende wurden nach Vicat (DIN EN 196-3) bestimmt. Hierfür wurden 500 g Zement CEM I 42,5 R mit 210 g Leitungswasser und 2,5 g Polymer vermischt. Die Mischung wurde homogenisiert und die Zementschlämme anschließend vermessen. Als Referenz wurde eine handelsübliche Methylcellulose vermessen. Die ermittelten Erstarrungszeiten sind in Tabelle 7 dargestellt.

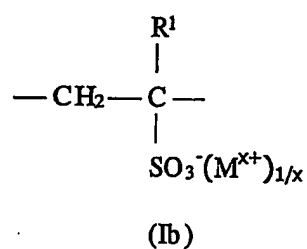
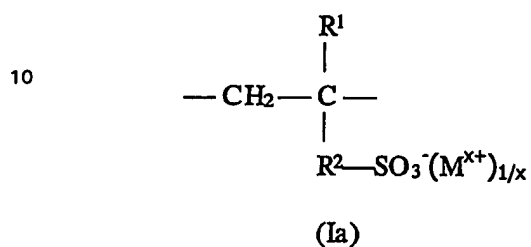
Tabelle 7: Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende der mit den erfindungsgemäßen Polymeren behandelten Zementschlämmen bestimmt nach DIN EN 196-3

Polymer	Erstarrungsbeginn (h : min)	Erstarrungsende (h : min)
-	4:00	5:30
Methylcellulose (Referenz)	7:00	8:45
1	3:15	4:45
2	4:00	5:00
3	4:45	5:45
4	4:15	5:45

## Ansprüche

1. Wasserlösliche Copolymere auf Basis von olefinischen Sulfonsäuren,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie

a) 5 bis 93 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (Ia) und/oder (Ib)



mit

$\text{R}^1$  = Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{--C}_5\text{--Alkyl}$ ,

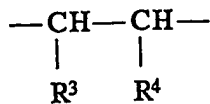
$\text{R}^2$  =  $\text{C}_1\text{--C}_{20}\text{--Alkyl}$ en,  $\text{Carboxy--C}_1\text{--C}_{20}\text{--Alkyl}$ en,  
 $\text{Carboamido--C}_1\text{--C}_{20}\text{--Alkyl}$ en oder Phenylen

$\text{M}$  = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder  
dreiwertigen Metallkation

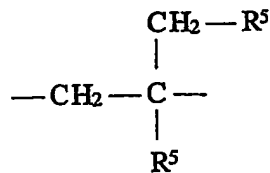
und

$x$  = 1 bis 3

b) 1 bis 50 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (IIa) und/oder (IIb)



(IIa)



(IIb)

- 23 -

wobei

$R^3$  und  $R^4 = -COO-(M^{x+})_{1/x}$  oder zusammen  $\begin{array}{c} -C-O-C- \\ || \quad || \\ O \quad O \end{array}$  sind,

5

$R^5 = -COO-(M^{x+})_{1/x}$

$M =$  Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation

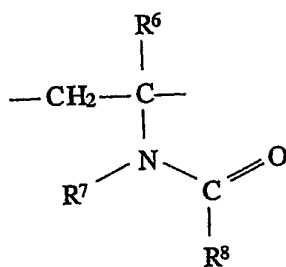
und

$x = 1$  bis  $3$

10

c) 5 bis 93 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (III)

15



(III)

20

wobei

$R^6 =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl

$R^7$  und  $R^8 =$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder zusammen

$-(CH_2)_y-$  sind sowie

$y = 3$  bis  $7$

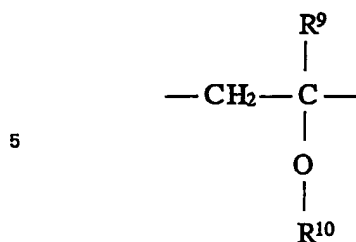
25

sowie

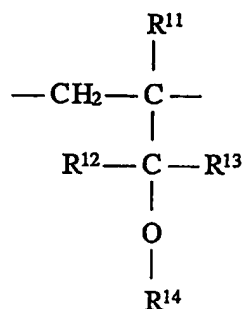
d) 1 bis 25 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc)

30





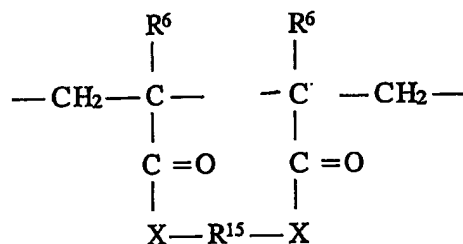
(IVa)



(IVb)

10

15



(IVc)

mit

20

 $\text{R}^9 =$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ 

$\text{R}^{10} =$   $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Aminoalkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$ ,  
 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder hydroxylterminiertes Mono- oder  
 Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-alkylenoxy}$  (mit 1 bis 400  
 Alkylenoxy-Einheiten),  $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$ ,  
 $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkylaryl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ ,  
 $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Hydroxyaryl}$

25

 $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13} =$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$  und

$\text{R}^{14} =$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Aminoalkyl}$ ,  
 $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-}$  oder  
 hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-Alkylenoxy}$   
 (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten),  $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Alkylaryl}$ ,  
 $\text{C}_7\text{-C}_{20}\text{-Hydroxyalkylaryl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ ,

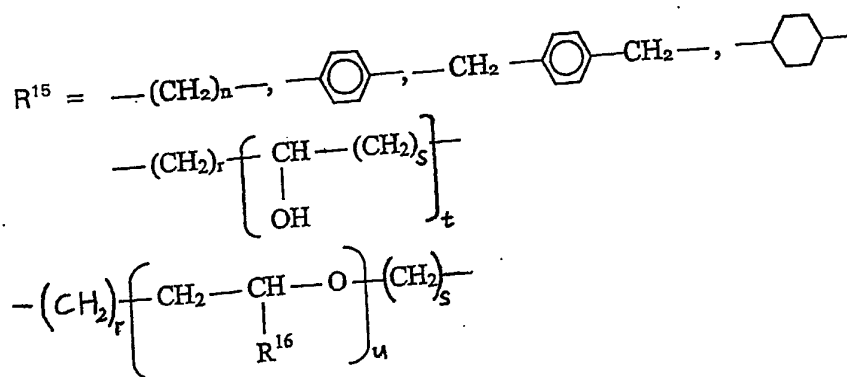
30

- 25 -

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyaryl oder gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n) substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylensulfonsäuren sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze

5

10



15

20

 $R^{16} = \text{H, CH}_3$ 
 $X = \text{O, NH}$ 
 $n = 1 \text{ bis } 6$ 
 $r, s = 0 \text{ bis } 5$ 
 $t = 1 \text{ oder } 2$ 

25

 $u = 1 \text{ bis } 50$ 

und

wobei R<sup>6</sup> oben genannte Bedeutung besitzt,

enthalten und dass sich die Komponenten a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren.

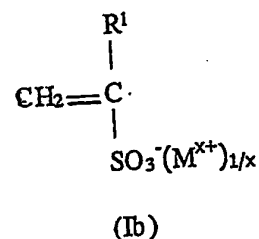
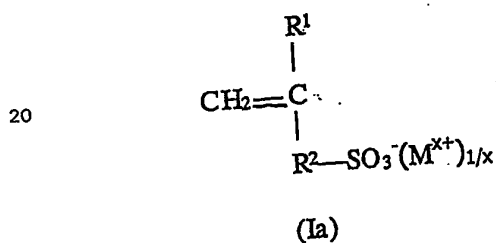
30

- 26 -

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (Ia)  $R^1$  = Wasserstoff und  $R^2$  =  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$  bedeuten.
3. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 oder/und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (Ia), (Ib), (IIa) und (IIb) die einwertigen Metallkationen Alkali-Ionen, insbesondere Natrium- und Kalium-Ionen, die zweiwertigen Metallkationen Erdalkali-Ionen, insbesondere Calcium- und Magnesium-Ionen, und die dreiwertigen Metallkationen Aluminium- oder Eisen-Ionen bedeuten.
4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (III)  $y$  = 3 bis 5 bedeutet.
5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (IVa) und/oder (IVb) die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Hydroxyalkyl-,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ -Hydroxyalkylaryl-,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Hydroxylaryl-Reste für  $R^{10}$  und  $R^{14}$  eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen.
6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (IVa)  $R^9$  für Wasserstoff und  $R^{10}$  für einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Hydroxylalkyl- oder einen methyl- oder hydroxylterminierten Mono- oder Poly- $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ -Alkylenoxy-Rest stehen.
7. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (IVb)  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  Wasserstoff sowie  $R^{14}$  2,3-Dihydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxypropyl-3-sulfonsäure sowie deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Salze bedeuten.

- 27 -

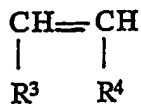
8. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 83 Gew.-% Struktureinheiten a), 5 bis 48 Gew.-% Struktureinheiten b), 5 bis 53 Gew.-% Struktureinheiten c) und 1 bis 10 Gew.-% Struktureinheiten d) enthalten.
9. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Molekulargewicht von 10.000 bis 3.000.000 g/mol aufweisen.
10. Copolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht zwischen 100.000 g/mol und 1.000.000 g/mol liegt.
11. Verfahren zur Herstellung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Polymerisation von Monomeren der Formel (Ia) und/oder (Ib)



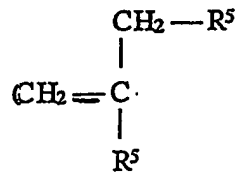
- mit
- $\text{R}^1$  = Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl,
- $\text{R}^2$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen, Carboxy- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen, Carboamido- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylen oder Phenylen
- $\text{M}$  = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder dreiwertigen Metallkation
- und
- $x$  = 1 bis 3

- 28 -

sowie der Formel (IIa) und/oder (IIb)

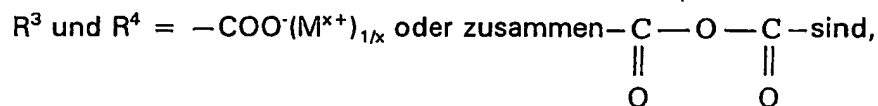


(IIa)



(IIb)

wobei



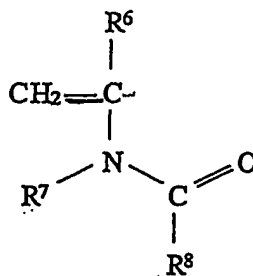
M = Wasserstoff, Ammonium oder einem ein-, zwei- oder  
dreiwertigen Metallkation

und

x = 1 bis 3

sowie

der Formel (III)



(III)

wobei

R<sup>6</sup> = Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl

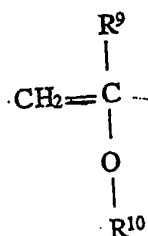
R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> = Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder zusammen  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>- sind

sowie

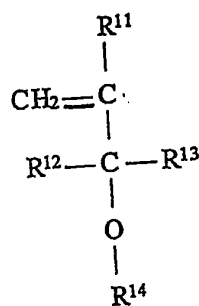
y = 3 bis 7

sowie

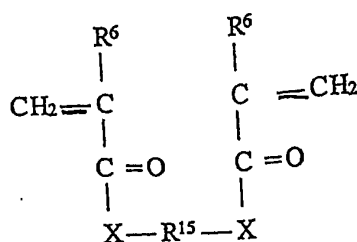
der Formel (IVa) und/oder (IVb) und/oder (IVc)



(IVa)



(IVb)



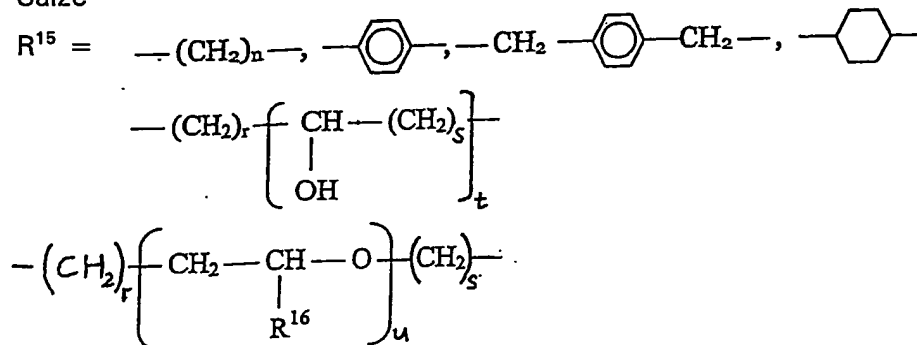
(IVc)

mit

 $R^9$  = Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl
 $R^{10}$  =  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Aminoalkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- $C_2$ - $C_3$ -alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten),  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkylaryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Hydroxyaryl
 $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  = Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl und
 $R^{14}$  = Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Aminoalkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- oder hydroxylterminiertes Mono- oder Poly- $C_2$ - $C_3$ -Alkylenoxy (mit 1 bis 400 Alkylenoxy-Einheiten),  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -Hydroxyalkylaryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Hydroxyaryl oder gegebenenfalls mit Hydroxylgruppe(n) substituierte  $C_1$ - $C_{20}$ -

- 30 -

Alkylensulfonsäuren sowie deren Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze



$R^{16} = H, CH_3$

$X = O, NH$

$n = 1 \text{ bis } 6$

$r, s = 0 \text{ bis } 5$

$t = 1 \text{ oder } 2$

$u = 1 \text{ bis } 50$

und

wobei  $R^6$  oben genannte Bedeutung besitzt,

in Substanz oder in Lösung bei Temperaturen von  $-5$  bis  $120^\circ\text{C}$  durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine inverse Emulsionspolymerisation in einem organischen Lösemittel, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan, Toluol, Heptan, Benzol, Petrolether oder Mineralöle in Gegenwart eines Schutzkolloids durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Suspensionspolymerisation in kontinuierlicher organischer Phase mit Hilfe eines wasserlöslichen Initiatorsystems durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Fällungspolymerisation mit einem wasserlöslichen  $C_1$ - $C_5$ -Alkanol als Lösemittel durchführt.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Gelpolymerisation durchführt, wobei der Monomergehalt der wässrigen Lösung 25 bis 75 Gew.-% beträgt.
- 10 16. Verwendung der Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Wasserretentionsmittel, Verdickungsmittel oder Antisegregationsmittel für wässrige Baustoffsysteme, die mineralische Bindemittel enthalten, oder für Tonsuspensionen.
- 15 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Baustoffsystems eingesetzt werden.